



# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/50, 37/36 // (A01N 37/50, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40) (A01N 37/36, 51:00, 47:42, 47:24, 47:22, 47:02, 43:40)

WO 99/48366 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. September 1999 (30.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01908

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. März 1999 (22.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 12 762.6 198 55 331.5 24. März 1998 (24.03.98) DE DE

1. Dezember 1998 (01.12.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER,
Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim
(DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AM-MERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON TRIPLE OXIME ETHER DERIVATIVES AND INSECTICIDES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON TRIPELOXIMETHERDERIVATEN UND INSEKTIZIDEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a) phenylacetic acid derivatives of formula (I) in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and to the salts thereof, and to b) at least one compound of formulas (II) to (XI) in a synergistically effective quantity.

## (57) Zusammenfassung

a) Phenylessigsäurederivate der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, sowie deren Salze, und b) mindestens eine Verbindung der Formeln (II) bis (XI) in einer synergistisch wirksamen Menge.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| • | CI V |                              | ES       | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI<br>SK | Slowenien<br>Slowakei  |
|---|------|------------------------------|----------|-----------------------------|----|-----------------------------|----------|------------------------|
|   | AL   | Albanien                     | ES<br>FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SN       | Senegal                |
|   | AM   | Armenien                     | FR       | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   |          | Swasiland              |
|   | ΑT   | Österreich                   | GA       | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ<br>TD | Tschad                 |
|   | AU   | Australien                   | GB<br>GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TG       | Togo                   |
|   | ΑZ   | Ascrbaidschan                | GE       | Georgien                    | MD | Republik Moldau             |          | Tadschikistan          |
|   | BA   | Bosnien-Herzegowina          | GH       | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ       | Turkmenistan           |
|   | BB   | Barbados                     | GN       | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM       | Türkei                 |
|   | BE   | Belgien                      | GR       | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR<br>TT | Trinidad und Tobago    |
|   | BF   | Burkina Faso                 | HU       | Ungam                       | ML | Mali                        |          | Ukraine                |
|   | BG   | Bulgarien                    | IE       | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA<br>UG | Uganda                 |
|   | BJ   | Benin                        | IL       | Israel                      | MR | Mauretanien                 | US       | Vereinigte Staaten von |
|   | BR   | Brasilien                    | IS       | Island                      | MW | Malawi                      | US       | Amerika                |
|   | BY   | Belarus                      | IT       | Italien                     | MX | Mexiko                      | 117      | Usbekistan             |
|   | CA   | Kanada                       | JP       | Japan                       | NE | Niger                       | UZ       | Vietnam                |
|   | CF   | Zentralafrikanische Republik | KE       | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN       | Jugoslawien            |
|   | CG   | Kongo                        | KG       | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU       | Zimbabwe               |
|   | CH   | Schweiz                      | KP       | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | zw       | Ziiiioaowe             |
|   | CI   | Côte d'Ivoire                | KP       | Korea                       | PL | Polen                       |          | _                      |
|   | CM   | Kamerun                      | KR       | Republik Korea              | PT | Portugal                    |          |                        |
|   | CN   | China                        | KK<br>KZ | Kasachstan                  | RO | Rumānien                    |          |                        |
|   | CU   | Kuba                         | LC       | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |          |                        |
| l | CZ   | Tschechische Republik        | LL       | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |          |                        |
| ı |      | m . bland                    | 1.1      | Picciacioni                 |    | n.ad                        |          |                        |

SE

Sri Lanka

Liberia

LC LI LK LR

Dānemark

Estland

DE

DK

EE

Tschechische Republik Deutschland

Schweden

Singapur

PCT/EP99/01908 WO 99/48366

Fungizide Mischungen auf der Basis von Tripeloximetherderivaten und Insektiziden

#### 5 Beschreibung

25

40

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und Insekten, die

#### Phenylessigsäurederivate der Formel I 10 a)

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

NOCH3, CHOCH3 oder CHCH3; Х

> Sauerstoff oder NR; y

 $R^1,R$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; 30

> Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $\mathbb{R}^2$  $C_1-C_4-Alkoxy;$

0, 1 oder 2, wobei die Reste R2 verschieden sein 35 können, wenn m für 2 steht;

> Wasserstoff, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl  $\mathbb{R}^3$ oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl;

 ${\rm R}^4\,,{\rm R}^6\,$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

 $C_1-C_{10}-Alkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_2-C_{10}-Alkenyl$ ,  $\texttt{C}_2-\texttt{C}_{10}-\texttt{Alkinyl}, \ \texttt{C}_1-\texttt{C}_{10}-\texttt{Alkylcarbonyl}, \ \texttt{C}_2-\texttt{C}_{10}-\texttt{Alkenyl}$ carbonyl,  $C_3-C_{10}-Alkinylcarbonyl$  oder  $C_1-C_{10}-Alkyl-$ 45 sulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgen-

10

15

20

25

30

35

den Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_3-C_6-Cyclo$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino,  $Di-C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $\text{Di-C}_1\text{--}C_6\text{--}\text{Alkylaminocarbonyl}, C_1\text{--}C_6\text{--}\text{Alkylaminothio-}$ carbonyl,  $Di-C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl, C_2-C_6-$ Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ; Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetarylcarbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,

Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy-carbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl-oxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder  $C(=NOR^7)$ - $A_n$ - $R^8$ ;

R<sup>5</sup> Wasserstoff,

45

PCT/EP99/01908

3

thio und  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

 $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkinyl$ , wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminothio$ carbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6-Cycloalky1$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyloxy$ , Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Arylthio,  $Aryl-C_1-C_4$ -alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy,  $Hetaryl-C_1-C_4-alkoxy$ , Hetarylthio,  $Hetaryl-C_1-C_4-alkyl-C_1-C_4$ thio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkyl-C$ sulfoxyl,  $C_3C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetaryl-

30

35

40

25

5

10

15

20

 $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6-Halogenalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkyl-C$ sulfoxyl,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Halogen$ alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

45

wobei

WO 99/48366 PCT/EP99/01908

4

A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder  $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$  trägt;

- 5 n 0 oder 1 bedeutet;
  - $R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet und
  - $R^8$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet,

sowie deren Salze,

und

15 b) mindestens einem Insektizid ausgewählt aus Insektiziden der Formeln II bis XI

 $\begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$ 

25

 $CI \longrightarrow CH_{2}N \qquad (IIII)$ 

 $CH_{2}CH_{3}$   $CH_{2}N$  C = C  $CH_{3}NH$   $NO_{2}$  (IV)

$$F_3C \xrightarrow{CI} N \xrightarrow{N} CN$$

$$CI NH_2 CF_3$$

$$CF_3$$

20 
$$CH_3$$
OCON—S—N[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>
OCH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>

$$CH_3 CH(CH_3)_2$$

$$OCON -S -NCH_2CH_2CO_2CH_2CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

40 
$$H_3C$$
  $N$   $S$   $(IX)$ 

PCT/EP99/01908 WO 99/48366

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Mischungen zur Verfügung zu stellen, die einerseits eine gute fungizide Wir20 kung, insbesondere gegen Pilzerkrankungen in Reis und gleichzeitig eine gute insektizide Wirkung zeigen. Da in den klimatischen Regionen in denen Reis angebaut wird, auch Schadinsekten in der Regel in großer Zahl vorkommen, ist eine Kombination von fungizider und insektizider Wirkung wünschenswert.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Mischungen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Die Verbindungen der Formel I sowie deren Herstellung sind an 30 sich bekannt und in der Literatur beschrieben (WO 97/15,552).

Die Insektizide der Formeln II bis IX sind ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben. Darüber hinaus sind sie unter den nachfolgend in Klammern genannten Handelsnamen kommerziell 35 erhältlich:

- II: EP-A 192,060, Common name: Imidacloprid (Handelsname: Admire<sup>®</sup>, Gaucho<sup>®</sup>, Fa. Bayer);
- 40 III: Common name: Acetamiprid (Handelsname: Mospilan<sup>®</sup>, Fa. Nippon Soda)

- Colliot et al., Proc. Br. Conf. Dis. 1992, 1, 29, Common ٧: name: Fipronil (Handelsname: Regent®, Fa. Rhone-Poulenc);
- US 3,474,170; US 3,474,171 und DE-C 1,493,646; Common name: VI: Carbofuran (Handelsname Curaterr®, Fa. Bayer; Furadan®, Fa. 5 FMC);
  - Proc. Br. Crop Prot. Conf., 1979, Vol. 2, 557, Common name: VII: Carbosulfan (Handelsname: Marshall®, Fa. FMC);

- VIII: FR-A 2,489,329; Proc. Int. Congr. Plant Prot. 10th, 1983, 2, 360, Common name: Benfuracarb (Handelsname: Oncol®, Fa. Otsuka; Furacon<sup>®</sup>, Fa. Siapa Chem.);
- CAS RN 111 988-49-9, Common name: Thiacloprid (Entwick-15 IX: lungsprodukt der Fa. Bayer);
  - Proc. of the 1998 Brighton Conference "Pests and Diseases", Х: Vol. 1, S. 21-26 (MTI 446, Fa. Mitsui);

20

- Proc. of the Brighton Conference on Pests and Diseases, XI: Vol. 1, S. 27-36 (CGA 293 343, Fa. Novartis).
- Die Verbindungen I können bei der Herstellung aufgrund ihrer C=C 25 und C=N Doppelbindungen als E/Z-Isomerengemische anfallen, die z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in üblicher Weise in die Einzelverbindungen getrennt werden können.
- Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im all-30 gemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säureoder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei
- 35 der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz oder tierischen Schädling erfolgen.

In Bezug auf die C=X Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die E-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfigu-40 ration bezogen auf die  $-OCH_3$  bzw. die  $-CH_3$ -Gruppe im Verhältnis zur -CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> Gruppe).

In Bezug auf die  $-C(R^3)=NOCH_2-$  Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die cis-Isomere der Verbindungen I bevorzugt

45 (Konfiguration bezogen auf den Rest  ${\tt R}^3$  im Verhältnis zur -OCH $_2$ -Gruppe).

Bei der eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Gruppen stehen:

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl,

- 10 1.1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
  3-Methylbutyl, 2.2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl,
  1.1-Dimethylpropyl, 1.2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1.1-Dimethylbutyl,
  1.2-Dimethylbutyl, 1.3-Dimethylbutyl, 2.2-Dimethylbutyl,
- 15 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
  1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1- Ethyl-2-methylpropyl;
- Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 6 Kohlenstoffatomen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B.  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,
- 25 Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;
- 30 Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 6 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl,

- 40 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl,
- 45 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Di-methyl-3-5 butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 10 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1- Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

15 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkinyl wie Ethinyl, 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 20 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-25 3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Heterocyclyl bzw. Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio und Heterocyclylamino: drei- bis sechsgliedrige, gesättigte oder partiell 30 ungesättigte mono- oder polycyclische Heterocyclen, die ein bis drei Hereroatome ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, und welche direkt bzw. (Heterocyclyloxy) über ein Sauerstoffatom oder (Heterocyclylthio) über ein Schwefelatom oder (Heterocyclylamino) über ein Stick-35 stoffatom an das Gerüst gebunden sind, wie z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, Oxiranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazoldinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 40 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-

3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 45 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydro-fur-4-yl, 2,3-Dihydro-fur-5-yl, 2,5-Dihydro-fur-2-yl,

10 2,5-Dihydro-fur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl, 2,5-Dihydrothien-2-y1, 2,5-Dihydrothien-3-y1, 2,3-Dihydropyrrol-2-yl, 2,3-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-4-yl, 5 2,3-Dihydropyrrol-5-yl, 2,5-Dihydropyrrol-2-yl, 2,5-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 10 2,3-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydro-15 oxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-3-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,5-Dihydrooxazol-3-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl, 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrothiazol-2-yl, 2,3-Dihydrothiazol-4-yl, 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 4,5-Dihydrothiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl, 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 20 2,5-Dihydrothiazol-2-yl, 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroimidazol-2-yl, 2,3-Dihydroimidazol-4-yl, 2,3-Dihydroimidazol-5-yl, 4,5-Dihydroimidazol-2-yl, 4,5-Dihydroimidazol-4-yl, 4,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2,5-Dihydroimidazol-

- 2-yl, 2,5-Dihydroimidazol-4-yl, 2,5-Dihydroimidazol-5-yl,
- 25 2-Morpholinyl, 3-Morpholinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydrotriazin-2-yl, 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl,
- 30 1,3-Dithian-2-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 3,4,5,6-Tetrahydropyridin 2-yl, 4H-1,3-Thiazin-2-yl, 4H-3,1-Benzothiazin-2-yl, 1,1-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl, 2H-1,4-Benzothiazin-3-yl, 2H-1,4-Benzoxazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl;

35 Aryl bzw. Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyl und Arylsulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffreste welche direkt bzw. (Aryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Arylthio) ein Schwefelatom (-S-), (Arylcarbonyl) über eine

- 40 Carbonylgruppe (-CO-) oder (Arylsulfonyl) über eine Sulfonylgruppe (- $SO_2$ -) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl, Naphthyl und Phenanthrenyl bzw. Phenyloxy, Naphthyloxy und Phenanthrenyloxy und die entsprechenden Carbonyl- und Sulfonylreste;
- 45 Hetaryl bzw. Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylcarbonyl und Hetarylsulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Reste welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier

Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche direkt bzw. (Hetaryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Hetarylthio) ein Schwefelatom 5 (-S-), (Hetarylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Hetarylsulfonyl) über eine Sulfonylgruppe (- $SO_2$ -) an das Gerüst gebunden sind, z.B.

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoff-10 atomen ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 15 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefeloder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoff-
- atomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stick-20 stoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl,
- 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 25 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-y1, 1,2,4-Oxadiazol-5-y1, 1,2,4-Thiadiazol-3-y1,
- 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 30 1,3,4-Oxadiazol-2-y1, 1,3,4-Thiadiazol-2-y1, 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und/oder ein 35 Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte 40 Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, ent-45 haltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, ent-

haltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien- 1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis 10 vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 15
- 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;
- benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen in 20 welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin,
- 25 bzw. die entsprechenden Oxy-, Thio-, Carbonyl- oder Sulfonylgruppen.

Hetarylamino: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoff-30 atome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind.

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Aus-35 druck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

40 Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen m für 0 steht.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für Methyl steht.

PCT/EP99/01908 WO 99/48366

13

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Wasserstoff, Cyano, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl oder  $\mathsf{CF}_3$  steht.

5 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Methyl steht.

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Cyano steht.

10

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Cyclopropyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für  $\mathsf{CF}_3$  15 steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für Wasserstoff, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

20

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^5$  für Methyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für 25 Ethyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  ${\rm R}^5$  für Iso-Propyl steht.

30 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  ${\rm R}^5$  für Cyclopropyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für  $CF_3$  steht.

35

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^5$  für ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für 40 ggf. subst. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl oder Triazinyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für ggf. subst. Furyl, Thienyl oder Pyrrolyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl steht.

5 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für ggf. subst. Oxdiazolyl, Thiadiazolyl oder Triazolyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für Phenyl steht, welches unsubstituiert ist oder ein oder zwei der folgen-

- 10 den Gruppen trägt: Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminocarbonyl oder Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminocarbonyl.
- Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl, Allyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryloxyalkyl, Hetaryloxyalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

20 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mbox{R}^4$  für  $\mbox{C}_1\mbox{-}\mbox{C}_6\mbox{-}\mbox{Alkyl}$  steht.

Weitere bevorzugte Verbindungen I sind der WO 97/15,552 zu ent-25 nehmen.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen Pilze aus den Klassen der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse35 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr
sowie an einer Vielzahl von Samen.

- 40 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Apfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten
- 45 an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide und Reis, Septoria nodorum an Weizen,

Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis und Rasen, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

- 10 Die Verbindungen der Formeln II bis IX werden zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen aus der Klasse der Insekten, Spinnentiere und Nematoden eingesetzt. Sie können im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und Veterinärsektor zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie 15 sich zur Bekämpfung der folgenden tierischen Schädlinge:
- Insekten aus der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) beispielsweise Agrotis ypsilon, Agrotis segetum, Alabama argillacea, Anticarsia gemmatalis, Argyresthia conjugella, Autographa gamma, Bupalus piniarius, Cacoecia murinana, Capua reticulana, Cheimatobia brumata, Choristoneura fumiferana, Choristoneura 20 occidentalis, Cirphis unipuncta, Cydia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis, Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, Grapholitha funebrana, Grapholitha molesta, Heliothis armigera, Heliothis 25 virescens, Heliothis zea, Hellula undalis, Hibernia defoliaria, Hyphantria cunea, Hyponomeuta malinellus, Keiferia lycopersicella, Lambdina fiscellaria, Laphygma exigua, Leucoptera coffeella, Leucoptera scitella, Lithocolletis blancardella, Lobesia botrana, Loxostege sticticalis, Lymantria dispar, Lymantria 30 monacha, Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Orgyia pseudotsugata, Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Peridroma saucia, Phalera bucephala, Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena scabra, Plutella xylostella, Pseu-35 doplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumatopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni und Zeira-40 phera canadensis,
  - Käfer (Coleoptera), z.B. Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Atomaria linearis, Blastophagus piniperda, Blitophaga undata, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebu-

WO 99/48366 PCT/EP99/01908

16

losa, Cerotoma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus, Crioceris asparagi, Diabrotica longicornis, Diabrotica 12-punctata, Diabrotica virgifera, Epilachna varivestis, Epitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Ortiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus und Sitophilus granaria,

- 15 Zweiflügler (Diptera), z.B. Aedes aegypti, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Contarinia sorghicola, Cordylobia anthropophaga, Culex pipiens, Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsi-20 tans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hylemyia platura, Hypoderma lineata, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oscinella frit, Pegomya hysocyami, 25 Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tabanus bovinus, Tipula oleracea und Tipula paludosa,
- 30 Thripse (Thysanoptera), z.B. Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi und Thrips tabaci,
- Hautflügler (Hymenoptera), z.B. Athalia rosae, Atta cephalotes,
   Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata und Solenopsis invicta,
- Wanzen (Heteroptera), z.B. Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis und Thyanta perditor,
  - Pflanzensauger (Homoptera), z.B. Acyrthosiphon onobrychis,
     Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis pomi,

5

10

Aphis sambuci, Brachycaudus cardui, Brevicoryne brassicae, Cerosipha gossypii, Dreyfusia nordmannianae, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Empoasca fabae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae, Megoura viciae, Metopolophium dirhodum, Myzodes persicae, Myzus cerasi, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli, Psylla mali, Psylla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum, Schizoneura lanuginosa, Trialeurodes vaporariorum und Viteus vitifolii,

- Termiten (Isoptera), z.B. Calotermes flavicollis, Leucotermes flavipes, Reticulitermes lucifugus und Termes natalensis,
- Geradflügler (Orthoptera), z.B. Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus und Tachycines asynamorus,
- Arachnoidea wie Spinnentiere (Acarina), z.B. Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Brevipalpus phoenicis, Bryobia praetiosa, Dermacentor silvarum, Eotetranychus carpini, Eriophyes sheldoni, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodorus moubata, Otobius megnini, Paratetranychus pilosus, Dermanyssus gallinae, Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius und Tetranychus urticae,
- Nematoden wie Wurzelgallennematoden, z.B. Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, Zysten bildende Nematoden, z.B. Globodera rostochiensis, Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, Stock- und Blattälchen, z.B. Belonolaimus longicaudatus, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci, Heliocotylenchus multicinctus, Longidorus elongatus, Radopholus similis, Rotylenchus robustus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvitatus und Pratylenchus goodeyi.

PCT/EP99/01908

WO 99/48366

18

Die Aufwandmenge an Wirkstoff zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen beträgt unter Freilandbedingungen in der Regel 0,01 bis 2,0, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 kg/ha.

5 Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und Schadinsekten in Reis einsetzbar.

Die Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XI 10 können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- 15 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5\_kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.
- 20 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an 25 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen 30 I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI oder der Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis IX durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,

40 Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmä-Bige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungs-5 mittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdőlfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. 10 Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalko-15 hol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,

- 20 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-
- 25 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kon-
- 30 densate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemein-35 sames Vermahlen der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 40 Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise 45 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,

40

gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis 10 XI. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100%, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I und mindestens einer der Verbin15 dungen II bis XI, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum
oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge
der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens einer der
20 Verbindungen II bis XI bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

- 25 Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:
  - I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
  - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5
- 35 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
  - III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid
  - an 1 Mol Ricinusõl;

    IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe,

    25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mine
    ralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Tei-

WO 99/48366

10

15

20

25

35

40

v. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge
und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine

Spritzbrühe;
VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ( $\underline{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

 $W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$ 

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-)
 45 Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:  $E = x + y - x \cdot y/100$ 10

- zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen Ε A und B in den Konzentrationen a und b
- der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrol-15 le, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
  - der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b
- Anwendungsbeispiel 1 Wirksamkeit gegen Pyricularia oryzae (protektiv)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24° C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Als Komponente a) wurde folgende Verbindung I' eingesetzt:

WO 99/48366

10
Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen:

## Tabelle 1:

5

Wirkungsgrad in % 15 Konz. in ppm Wirkstoff Bsp. der unbeh. Kontrolle 0 (100 % Befall) ohne 1V 20 2,0 Verbindung I' 2V 0 20 0,5 0 2,0 Verbindung II 3V 0 0,5 0 2,0 Verbindung V 4V 0 0,5 25

# Tabelle 2:

|    | Bsp. |                         |      | berechneter<br>Wirkungsgrad *) |
|----|------|-------------------------|------|--------------------------------|
| 30 | 5    | 2 ppm I' + 2 ppm II     | 50 % | 20 %                           |
| !  | 6    | 0,5 ppm I' + 0,5 ppm II | 30 % | 10 %                           |
|    |      | 2 V                     | 40 % | 20 %                           |
|    | 7    | 2 ppm I' + 2 ppm V      |      | 10 %                           |
| 35 | 8    | 0,5 ppm I' + 0,5 ppm V  | 25 % | 110 0                          |

\*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete

Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der
nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

# Patentansprüche

5

- Mischungen für den Pflanzenschutz, enthaltend als aktive Komponenten
- a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

- 20 X NOCH3, CHOCH3 oder CHCH3;
  - y Sauerstoff oder NR;
  - $R^1,R$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;
- 25  $R^2$  Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;
- m 0, 1 oder 2, wobei die Reste  $R^2$  verschieden sein können, wenn m für 2 steht;
  - Wasserstoff, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl;
- 35  $R^4$ ,  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

C1-C10-Alkyl, C3-C6-Cycloalkyl, C2-C10-Alkenyl,
C2-C10-Alkinyl, C1-C10-Alkylcarbonyl, C2-C10-Alkenylcarbonyl, C3-C10-Alkinylcarbonyl oder C1-C10-Alkylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig
halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy,
Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl,
C1-C6-Alkylsulfonyl, C1-C6-Alkylsulfoxyl, C1-C6-Alkoxy,
C1-C6-Halogenalkoxy, C1-C6-Alkoxycarbonyl, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino, Di-C1-C6-alkylamino,

10

15

20

25

30

35

 $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C_1-C_6-alkylaminothio$ carbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $\texttt{C}_1-\texttt{C}_6-\texttt{Alkylsulfonyl}, \ \texttt{C}_1-\texttt{C}_6-\texttt{Alkylsulfoxyl}, \ \texttt{C}_3-\texttt{C}_6-\texttt{Cyclo-complex}$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino,  $Di-C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $\text{Di-C}_1\text{--}C_6\text{--}\text{Alkylaminocarbonyl}, C_1\text{--}C_6\text{--}\text{Alkylaminothio-}$ carbonyl,  $Di-C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl, C_2-C_6-$ Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder  $C (=NOR^7) - A_n - R^8$ ;

Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetaryl-carbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkylcarbonyl, C1-C6-Alkyl-sulfonyl, C1-C6-Alkylsulfoxyl, C3-C6-Cycloalkyl, C1-C6-Alkylsulfoxyl, C3-C6-Cycloalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylsulfoxy, C1-C6-Alkyloxy-carbonyl, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino, Di-C1-C6-Alkylamino, C1-C6-Alkylaminocarbonyl, Di-C1-C6-Alkylaminocarbonyl, Di-C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl-oxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder C(=NOR<sup>7</sup>)-An-R<sup>8</sup>;

# R5 Wasserstoff,

C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkylaminocarbonyl, Di-C1-C6-alkylaminocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C1-C6-alkylaminothiocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C1-C6-alkylaminothiocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl,

sulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ - ${\tt Halogenalkoxy, \ C_1-C_6-Alkoxycarbonyl, \ C_1-C_6-Alkylthio,}$  $C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylamino$ ,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyloxy$ , Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, Arylthio,  $Aryl-C_1-C_4$ -alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy,  $Hetaryl-C_1-C_4-alkoxy$ , Hetarylthio,  $Hetaryl-C_1-C_4-alkyl-C_1-C_4$ thio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C1-C6-Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl$ ,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

 $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ , Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

### wobei

5

10

15

20

25

30

- für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und 40 Α wobei der Stickstoff Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl trägt;
  - 0 oder 1 bedeutet; n
- 45 Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet und  $R^7$

 $R^8$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet,

sowie deren Salze,

5 und

b) mindestens eine Verbindung der Formeln II bis XI

$$\begin{array}{c} N = \\ N = \\ CH_2 - N \\ N \end{array}$$

15

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$CI \longrightarrow CH_{2}N$$

$$C = C$$

$$CH_{3}NH$$

$$NO_{2}$$

$$(IV)$$

30

35

20

$$F_3C$$
 $CI$ 
 $N$ 
 $CN$ 
 $CV$ 
 $NH_2$ 
 $CF_3$ 

40

PCT/EP99/01908 WO 99/48366

28

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\\ \text{OCON-S-N[(CH_2)_3CH_3]_2}\\ \text{O} \quad \text{CH}_3\\ \text{CH}_3 \end{array}$$

10 
$$\begin{array}{c} CH_3 & CH(CH_3)_2 \\ OCON-S-NCH_2CH_2CO_2CH_2CH_3 \\ OCON-S-NCH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\$$

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

- Mischung nach Anspruch 1, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Verbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil mindestens eine der Verbindungen II bis XI in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen,
   Böden, Flächen oder Räume mit einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 behandelt, wobei die Anwendung der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XI gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.
- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 1 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.

25

30

35





| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cite considered to be of particular relevance investigated at the comment but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the document published prior to the international filling date but  "8" document published prior to the international filling date but  "8" document published prior to the international filling date but  "8" document set of the designed "9" |   |
|--|---|
| FILIDS SEARCHED  imum documentation searched (classification system followed by classification, symbols)  C 6 A01N  cumentation searched other than minimum documentation to the extent that such document searched data base consulted during the international search (name of data base and, where the search of the search of the relevant passage)  DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997  cited in the application see page 219, line 34 – page 222, line see page 219, line 34 – page 222, line or special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to considered to be of particular relevance or which is cited to establish the publication date of another cated or or other special reason (as specified)  "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another cated or other special reason (as specified)  "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed tater than the priority date claimed  "C" document and the search of the international filling date but later than the priority date claimed   | 00,47:42,47:24,47:22,<br>47:22,47:02,43:40)   |
| FILIDS SEARCHED  imum documentation searched (classification system followed by classification, symbols)  C 6 A01N  cumentation searched other than minimum documentation to the extent that such document searched data base consulted during the international search (name of data base and, where the search of the search of the relevant passage)  DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997  cited in the application see page 219, line 34 – page 222, line see page 219, line 34 – page 222, line or special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to considered to be of particular relevance or which is cited to establish the publication date of another cated or or other special reason (as specified)  "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another cated or other special reason (as specified)  "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed tater than the priority date claimed  "C" document and the search of the international filling date but later than the priority date claimed   |   |
| Examined a page 219, line 34 page 222, line  Further documents are listed in the continuation of box C.  Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date but later than the priority date claimed  "O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  p" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "C document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed   |   |
| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line 34 - page 222, line  *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other repeats (as specified)  "O" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |   |
| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line 34 - page 222, line  *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other repeats (as specified)  "O" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   | are included in the fields searched   |
| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage  WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line 34 - page 222, line  "Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international illing date "L" document which may throw doubts on priority claim(e) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international later than the priority date claimed "a" document the priority date claimed "a" document use published prior to the international lifting date but later than the priority date claimed "a" document published prior to the international lifting date but later than the priority date claimed   | , 410 11.0-2-2-3  |
| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  ategory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage  WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line 34 - page 222, line  "Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international illing date "L" document which may throw doubts on priority claim(e) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international later than the priority date claimed "a" document the priority date claimed "a" document use published prior to the international lifting date but later than the priority date claimed "a" document published prior to the international lifting date but later than the priority date claimed   | and the search terms used)  |
| WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line at which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "I" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document planted by the first proof to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted priority date clai | practical, search terms costs,  |
| WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line at which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "I" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document planted by the first proof to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted priority date clai |   |
| WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line at which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "I" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document planted by the first proof to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted priority date clai |   |
| WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line at which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "I" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document planted by the first proof to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted priority date clai |   |
| WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line at which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "I" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document planted by the first proof to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted prior to the international filling date but later than the priority date claimed "8" document planted priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document priority date claimed "8" document planted priority date clai | La companya No  |
| W0 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD; BASF (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT 1 May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line see page 219, line 34 - page 222, line  *Special categories of cited documents:  *A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  *E" earlier document but published on or after the international filling date  *I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  *O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  *P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  *A" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  | es Relevant to claim No.  |
| (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HODERT  I May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line  ———————————————————————————————————   |   |
| (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HODERT  I May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line  ———————————————————————————————————   | AG 1-4  |
| I May 1997 cited in the application see page 219, line 34 - page 222, line  Further documents are listed in the continuation of box C.  Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "8" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   | ,   |
| Further documents are listed in the continuation of box C.  *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed   |   |
| Further documents are listed in the continuation of box C.  *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "X" document published prior to the international filling date but see that the priority date claimed  | 30  |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider | l   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider |   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cited considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or properties.  "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or involved cannot be considered and the consider | The dia coppy   |
| *Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not cite considered to be of particular relevance investigating date  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "T" later or or provide in the citer at which is not cited to establish the publication of another cate of another cate of the citer of the cite | Patent family members are listed in annex.  |
| "A" document defining the general state of the art which is not cite considered to be of particular relevance inverse earlier document but published on or after the international filling date "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) car of document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the priority date claimed state than the priority date claimed cited on the state of the state  | document published after the international filing date  |
| considered to be of particular relevance inversidered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the priority date claimed is in the later than the priority date claimed in the consideration of the  | document published area in a minimum application but<br>riority date and not in conflict with the application but<br>to understand the principle or theory underlying the           |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the document published prior to the international filling date but than the priority date claimed  "P" document published prior to the international filling date but the priority date claimed  "Each of the published prior to the international filling date but the priority date claimed."   | intion  |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(o) which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) care document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the document published prior to the international filling date but than the priority date claimed  | not be considered novel of carmot be sent is taken alone  |
| citation or other special reason (as specimon)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the other means in the priority date claimed "&" document published prior to the international filing date but than the priority date claimed "&" document published "&" do | ment of particular relevance; the claimed invention   |
| other means in t "P" document published prior to the international filling date but "&" doct later than the priority date daimed   | and be considered to involve an investigation of the such docu-<br>tionent is combined with one or more other such docu-<br>nts, such combination being obvious to a person skilled |
| later than the priority date dainted   | he art.   |
|  | ment member of the same patent family   |
|  | e of mailing of the international search report   |
| 1  | 21/06/1999  |
| 11 June 1999   |   |
| Name and meiling address of the ISA  | thorized officer  |
| European Patent Office, P.B. 5010 Faterindary  | Vlavor J  |
| Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Klaver, J   |
| Name and mailing address of the ISA  Name and mailing address of the ISA  Part of ISA  Name and mailing address of the ISA |   |



International Application No

| Patent document | Publication<br>date | Patent family member(s)   | Publication date   |
|-----------------|---------------------|---|--|
| WO 9715552 A    | 01-05-1997          | DE 19539324 A AU 7291596 A CA 2232374 A CN 1200726 A CZ 9801243 A EP 0876332 A HU 9802578 A NZ 320214 A PL 326509 A | 24-04-1997<br>15-05-1997<br>01-05-1997<br>02-12-1998<br>16-09-1998<br>11-11-1998<br>01-02-1999<br>29-04-1999<br>28-09-1998 |





|   |  | PC1/E1 33/0  |   |
|---|--|--|---|
| . KLASSIFIZ<br>IPK 6                                      | BERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>A01N37/50 A01N37/36 //(A01N37/50,<br>47:02,43:40),(A01N37/36,51:00,47:42,47:  | 51:00,47:42,47:24,4<br>24,47:22,47:02,43:4   | 7:22,<br>0)   |
|   | nationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation  |  |   |
|   |  |  |   |
| B. RECHERC  | HIERTE GEBIETE Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)   |  | <b>I</b>  |
| IPK 6   | AUIN   |  |   |
|   | aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit dies  | se unter die recherchierten Gebiete fa   | llen  |
|   |  |  |   |
| Während der   | Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name de  | r Datenbank und avu. Verwendete od   |   |
|   | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |  | Date Accordict No   |
|   | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLEGGEN<br>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in   | Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.  |
| Kategorie°  | Bezeichhalig der Varenstalle   |  |   |
| A   | WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ;BA (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUB 1. Mai 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 219, Zeile 34 - Seite 22 Zeile 30   | 22,  | 1-4   |
| Besond "A" Veri able "E" ālte Ar "L" Veri sc ar au "O" Ve | dere Kategorien von angegebenen Verbreitsten der Stand der Technik definiert, biffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, er nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist ers Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen res Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen meldedatum veröffentlicht worden ist "X propositional der zu die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erbeinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer deren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in deren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in deren die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie segetührt) | Theorie angegeen ist "Veröffentlichung von besonderer Be kann allein aufgrund dieser Veröffe erfinderischer Tätilgkeit beruhente von inder in der erforderer Be kann nicht als auf erfinderischer Ti werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategor diese Verbindung für einen Fachm 3." Veröffentlichung, die Mitglied derse Absendedatum des internationale | nur zum Verständnis des der<br>ips oder der ihr zugrundellegenden<br>deutung; die beanspruchte Erfindung<br>rittichung nicht als neu oder auf<br>etrachtet werden<br>sideutung; die beanspruchte Erlindung<br>sitigkeit beruhend betrachtet<br>mit einer oder mehreren anderen<br>ie in Verbindung gebracht wird und<br>ann nahellegend ist<br>üben Patentfamilie ist |
|   | 11. Juni 1999  | 21/06/1999  Bevollmächtigter Bediensteter  |   |
| Name  | und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Klaver, J  |   |



| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument  |
|--|
| WO 9715552 A 01-05-1997 DE 19539324 A 24-04-1997 AU 7291596 A 15-05-1997 CA 2232374 A 01-05-1997 CN 1200726 A 02-12-1998 CZ 9801243 A 16-09-1998 EP 0876332 A 11-11-1998 HU 9802578 A 01-02-1999 NZ 320214 A 29-04-1999 NZ 320214 A 29-09-1998 |
|  |